

DERWENT-ACC-NO: 1999-496995  
DERWENT-WEEK: 200029  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Liquid sterilization method in cooling tower of outdoor cooler machine  
- involves dispersing silver oxide powder in floating state in liquid to be  
sterilized and allowing silver to elute subsequently

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI MATERIALS CORP(MITV)

PRIORITY-DATA: 1998JP-0014586 (January 27, 1998)

PATENT-FAMILY:					
PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC	
JP 11207359 A	August 3, 1999	N/A	005	C02F 001/50	

APPLICATION-DATA:				
PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE	
JP 11207359A	N/A	1998JP-0014586	January 27, 1998	

INT-CL (IPC): C02F001/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11207359A  
BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - Liquid sterilization method comprises dispersing  
silver oxide powder in floating state in the liquid to be sterilized. Elution  
of silver ions into the liquid sterilizes the liquid. DETAILED DESCRIPTION -  
An INDEPENDENT CLAIM is also included for the sterilization apparatus.

USE - To sterilize water cooling tower of outdoor cooling machines.

ADVANTAGE - Liquids can be sterilized directly and effectively.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:  
LIQUID METHOD COOLING TOWER OUTDOOR COOLING MACHINE DISPERSE SILVER OXIDE  
POWDER FLOAT STATE LIQUID ALLOW SILVER ELUTION SUBSEQUENT

DERWENT-CLASS: D15

CPI-CODES: D04-A01P; D04-A02; D09-A01A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1932U

SECONDARY-ACC-NO:  
CPI Secondary Accession Numbers: C1999-146263

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-207359

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup> C 0 2 F 1/50	識別記号	F I	
	5 1 0	C 0 2 F 1/50	5 1 0 A
	5 2 0		5 2 0 K
	5 3 1		5 3 1 T
	5 4 0		5 4 0 D
	5 5 0		5 5 0 C
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-14586

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月27日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 持田 裕美

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 北山 彰子

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外11名)

(54) 【発明の名称】 液体の殺菌方法及び殺菌体

(57) 【要約】

【課題】 銀イオンを適度の割合で液中に溶出させて液体を直接殺菌することができ、一定量の酸化銀粉末でも殺菌効果がかなり長時間に亘って持続し、しかも取り扱いが容易で既存の水槽等においても簡便に適用もしくは利用できる液体の殺菌方法及び殺菌体を提供する。

【解決手段】 殺菌処理すべき液体を流通させながら、通液性の収容体等の保持手段を用いて該液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保ち、銀イオンを液体中に溶出させて該液体の殺菌を行わしめるようにする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 殺菌処理すべき液体を流通させながら、該液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保ち、銀イオンを液体中に溶出させて該液体の殺菌を行うことを特徴とする、液体の殺菌方法。

【請求項2】 上記酸化銀粉を通液性の収容体に収容保持し、該収容体を液体中に浸すことを特徴とする請求項1記載の殺菌方法。

【請求項3】 上記酸化銀粉が8ミクロン以上および／または25ミクロン以下の粒径の一次粒子からなることを特徴とする請求項1または2に記載の殺菌方法。

【請求項4】 上記酸化銀粉が結晶性であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の殺菌方法。

【請求項5】 流通せしめられる殺菌処理すべき液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保つ保持手段を具備してなることを特徴とする液体の殺菌体。

【請求項6】 上記保持手段が、酸化銀粉を収容した通液性の収容体からなることを特徴とする請求項5記載の殺菌体。

【請求項7】 上記酸化銀粉が8ミクロン以上および／または25ミクロン以下の粒径の一次粒子からなることを特徴とする請求項5または6記載の殺菌体。

【請求項8】 上記酸化銀粉が結晶性であることを特徴とする請求項5ないし7のいずれか1項に記載の殺菌体。

【請求項9】 収容体が、約5ミクロンないし約20ミクロンの目開きを有する袋体であることを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載の殺菌装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般に液体の殺菌方法及び殺菌体に係り、更に詳しくは、クーラ室外機の冷却塔における循環水のような液体中において繁殖するジオネラ菌等を殺菌するために用いて好適な殺菌方法及び殺菌体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】銀イオンが抗菌性を有することは従来からよく知られており、この特性を利用する多くの抗菌、殺菌方法及び装置が提案されている。例えば、特開平1-258792号公報には、アルミナゾル中の酸化アルミニウムの表面に、銀等の抗菌作用を有する金属もしくはその化合物を付着させた抗菌剤が開示されている。また、特開平2-290291号公報には、酸化銀を処理水中に直接添加して殺菌処理する方法が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、何かの表面に抗菌剤を付着させる前者の方法は、殺菌作用が遅い上に、表面積を大きくするための工夫が必要であり、

しかも構造体の表面の殺菌しか期待できず、液体全体を殺菌する必要がある場合は、利用することが難しい。また、抗菌剤を付着させる工程が必要であるため、コストが高むという難点もある。

【0004】また、酸化銀を処理水中に直接添加する後者の方法は、かなりの効果を期待しえるものと思われるが、クーラ室外機の冷却塔における循環水のような液体中において繁殖するジオネラ菌等を殺菌する場合には、必ずしも容易に利用できる方法ではない。すなわち、この方法では、添加する酸化銀の量を制御することが難しく、添加量が過多になると酸化銀そのものが浮遊して流れ出してしまう、これが機材に付着して詰まりを生じさせるなどの不具合を生じる。また、人が直接液体に触れたりこれを飲んだりすれば、浮遊した酸化銀を摂取することになり、人体の安全上からも好ましくない。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、従来技術において見られる上述のような不具合がなく、銀イオンを適度の割合で液中に溶出させて液体を直接殺菌することができる液体の殺菌方法及び殺菌体を提供することを主たる目的とする。本発明の他の目的は、一定量の酸化銀粉末でも殺菌効果がかなり長時間に亘って持続する殺菌方法及び殺菌体を提供することにある。また、本発明は、取り扱いが容易で既存の水槽等においても簡便に適用もしくは利用できる殺菌方法及び殺菌体を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段および作用】上記目的を達成するために、本発明の液体の殺菌方法においては、殺菌処理すべき液体を流通させながら、該液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保ち、銀イオンを液体中に溶出させて該液体の殺菌を行うことを特徴とする。液体中に酸化銀粉を浸しておくとし、銀イオンが溶出し、これが殺菌作用をなすが、酸化銀粉が液体の流れによって流出させられてしまうと、長時間に亘って十分な殺菌力を維持できない。このために、本発明の方法では、流れのある液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保つ。ここで、酸化銀粉をこのような浮遊状態に保つためには、いかなる手段を用いてもよいが、酸化銀粉を通液性の収容体、例えば一定のメッシュの袋体に収容保持し、この収容体ごと液体中に浸す方法を採るのが最も簡便で好ましい。

【0007】また、酸化銀粉は、8ミクロン以上の粒径及び／または25ミクロン以下の粒径の一次粒子から構成することが好ましく、更に結晶性のものであることが有利である。このような酸化銀粉とすると、酸化銀粉の液体中への溶出性、溶出の持続性が適度に保たれる上、適度のメッシュの通水性の収容体を用いることにより、酸化銀粉そのものの収容体外への流出を防止することができる。

【0008】一方、本発明の液体の殺菌体は、流通せしめられる殺菌処理すべき液体中に酸化銀粉を浮遊状態で

保つ保持手段を具備してなることを特徴とする。ここで、保持手段は、酸化銀粉を収容した通液性の収容体から構成することが実用的であり、また、酸化銀粉は、先に述べたように、8ミクロン以上の粒径及び/または25ミクロン以下の粒径の一次粒子からなり、結晶性であることが好ましい。更に、収容体は、約5ミクロンないし約20ミクロンの目開きを有する袋体とするのが好ましい。収容体の目開き度は酸化銀粉の粒径に応じて適切に選択されるものであることはもとよりであるが、酸化銀粉の粒径が上記のような好適な範囲にある場合は、収容体の目開き度をこの程度の大きさとしてすることができ

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。前述のように、本発明の液体の殺菌方法は、殺菌処理すべき液体を流通させながら、該液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保ち、銀イオンを液体中に溶出させて該液体の殺菌を行うものである。本発明において殺菌の対象とされる液体は、ジオネラ菌、大腸菌、黄色ブドウ状球菌等の細菌類が繁殖している液体あるいは繁殖する恐れのある液体であるが、その種類は具体的に特に限定されるものではない。しかし、例えば、クーラ室外\*

\*機の冷却塔における循環水のように、液体中においてジオネラ菌等の細菌類が繁殖する液体を殺菌する場合を想定して本発明はなされている。

【0010】このような対象において酸化銀粉は強い殺菌・抗菌作用をなす。このことを確認すべく、本発明者等が行った実験結果を次にまとめる。

【0011】【殺菌能力に関する基礎実験】試験菌株として大腸菌と黄色ブドウ状球菌を選択し、酸化銀粉末の殺菌能力を、シェークフラスコ法により調べた。すなわち、滅菌済みで蒸留水が75ml入った300ml容量のバイレックス製三角フラスコに、大腸菌あるいは黄色ブドウ状球菌の菌液をそれぞれ添加し、また酸化銀粉を0.74g加えたサンプルと酸化銀粉を加えないで菌類のみを加えたブランクサンプルを作成し、これらを30℃、150rpmで振とう培養した。そして、酸化銀粉が添加されたそれぞれのサンプルとブランクサンプルについて、振とう開始前の時点、振とう開始後30分、同1時間、同24時間での時点において生菌数を調べた。その結果を次の表1に示す。

#### 【0012】

【表1】

振とう時間	大腸菌 (個/ml)		黄色ブドウ状球菌 (個/ml)	
	酸化銀	ブランク	酸化銀	ブランク
0時間	$6.5 \times 10^5$	$3.8 \times 10^5$	$1.7 \times 10^5$	$2.0 \times 10^5$
30分	$3.4 \times 10^2$	$4.1 \times 10^5$	$8.6 \times 10$	$1.3 \times 10^5$
1時間	0	$5.3 \times 10^5$	0	$9.5 \times 10^4$
24時間	0	$3.8 \times 10^6$	0	$6.1 \times 10^4$

【0013】この結果から分かるように、酸化銀粉を加えると加えていない場合に比して各菌類が著しく低減し、しかも振とう時間を増大させるとその低減度合いはより著しいものとなる。

【0014】本発明の方法では、流れのある液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保ち、酸化銀粉が液体の流れによって流されてしまわないようにしながら、酸化銀から銀イオンを溶出させるわけであるが、酸化銀粉が液体の流れによって流出させられてしまわないようにするために、酸化銀粉を通液性の収容体、具体的には一定のメッシュの袋体に収容保持し、この収容体ごと液体中に浸す。ここで、通液性の収容体は、粉末粒子状の酸化銀を外部に※50

※流出させないで、しかもある程度丈夫なものである必要があり、ティーバック等に用いられているような複合繊維布、和紙等で作られた袋体により構成し、該袋体に紐等を取り付けてその一端を水槽等の固定部に係脱可能に固定しておき、袋体を液中に浮遊状態で保持する。

【0015】酸化銀粉としては、上記袋体からメッシュ目を通して外部に流出しない上に、液への溶解性が過剰でもなく微量過ぎることもないものを選ばなければならない。このような酸化銀粉としては、粒径が大きく揃った結晶性のもので、8ないし25ミクロンの粒径の一次粒子から構成されるものを選択する。このような酸化銀の粉末は、酸化銀の微粒子をアルカリ液で加水分解す

ることにより製造することができ、例えば本出願人が特願平9-180575号において開示したものをを用いることができる。

【0016】このような酸化銀粉を収容する上述の袋体としては約10ミクロンの目開きのものが好適で、このような袋体に収容すると、これを通過する水に酸化銀が数十ppm程度の一定の濃度になるまで速やかに溶出し、銀イオンとして水中で殺菌効果を発揮する。

【0017】一方、本発明の液体の殺菌体は、流通せしめられる殺菌処理すべき液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保つ保持手段を具備し、この保持手段は、酸化銀粉を収容した通液性の収容体であって、既に前記において説明したものである。本発明の殺菌体は、如何なる場所に用いても構わないが、例えば、クーラ室外機の冷却塔における循環水中に繁殖するジオネラ菌等を殺菌する場合、冷却塔の内部の循環水が流通する場所に一または複数配設する。取付けは、袋体に紐をつけて紐の一端を冷却塔壁にフック等の適当な固定手段を用いて取外し自在に固定すればよい。また、一定の殺菌作用を行った殺菌体は、袋体中の酸化銀粒子が減少してしまうため、これを20補充する必要があるが、その際には、フック等から紐を外して袋体を冷却塔外に取り出して、袋体中に酸化銀粉末を補填する。

#### \*【0018】

【発明の効果】以上のように、本発明の殺菌方法及び殺菌体では、殺菌処理すべき液体を流通させながら、該液体中に酸化銀粉を浮遊状態で保ち、銀イオンを液体中に溶出させて該液体の殺菌を行うので、従来技術において見られる不具合がなく、銀イオンを適度の割合で液中に溶出させて液体を直接かつ効果的に殺菌することができる。また、本発明の殺菌方法及び殺菌体では、一定量の酸化銀粉末でも殺菌効果がかなり長時間に亘って持続させることができる上、取り扱いが容易で既存の水槽等においても簡便に適用もしくは利用できる。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、これら実施例は本発明の範囲を制限するものではないことは無論である。

【0020】[実施例1] 貯水槽における細菌類の発生に対する本発明の殺菌体の殺菌効果を実証するために、上蓋を開放した20リットルタンクを用いて実験を行った。実験では、本発明の殺菌体に加えて、殺菌効果があるとされている従来の各種殺菌体を使用して殺菌を行なわせ、液中に存在する大腸菌の量を経時的に間隔を空けて測定し、殺菌効果を調べた。実験の条件は次の通りである。

使用元水： 河川水  
菌類： 効果を迅速に見るために、 $3.0 \times 10^3$ 個/mlの大腸菌を添加  
雰囲気： 屋外に放置  
本発明の殺菌体： 酸化銀平均粒径  $14.5 \mu$   
酸化銀量 10g  
比較殺菌体： ゼオライト 100g  
銀陽極電解 特開昭50-32764号に記載された方法による

【0021】上記の実験の結果を表2に示す。 ※ ※【表2】

細菌量	日数		
	1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月
本発明殺菌体	0	0	0
ゼオライト	$4.0 \times 10^3$	$1.5 \times 10^4$	$6.5 \times 10^2$
銀陽極電解による方法	$2.5 \times 10^2$	$5.5 \times 10$	$4.5 \times 10^2$

上記の結果から、本発明の殺菌体を用いると、従来の方法に比し、極めて効果的に殺菌をなすことができることが分かる。

【0022】[実施例2] 酸化銀粉末の粒径による殺菌★50

★効果についての比較実験を行った。すなわち、底部側方に流出口を備えたタンク(100リットル容量)を用意し、上蓋を開放し、攪拌機を上方から挿入配置するとともに、ポンプを用い、上方から流入した被処理水が流出

口から排出されるようにした。そして、本発明の殺菌体を上蓋部から吊して循環水中に浮遊状態とし、攪拌機を作動させて連続もしくは間欠的に攪拌しながら、ポンプを用いて河川水を流入(200cc/分)させた。また、河川水中に予め大腸菌を一定量混入させておいた。そして、粒径の異なる各種の酸化銀、すなわち粒径が \*

\* 1、5、8、15、25ミクロンの各種酸化銀を一定量(10g)用いた各殺菌体をタンク中に吊設し、同一条件下で殺菌を行わせ、それぞれの殺菌効果を比較した。

【0023】その結果を次の表3に示す。

【表3】

酸化銀粒径 ( $\mu\text{m}$ )	大腸菌の量(個/ml)			
	1日	1週間	3ヶ月	6ヶ月
25	$1.5 \times 10^3$	$5.0 \times 10^2$	$3.2 \times 10$	$2.0 \times 10$
15	$6.5 \times 10^2$	$8.5 \times 10$	0	0
8	$8.0 \times 10^2$	$4.0 \times 10$	$1.5 \times 10$	$2.1 \times 10$
5	$1.2 \times 10^2$	$3.5 \times 10$	$3.0 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$
1	$7 \times 10$	$3.0 \times 10^3$	$2.5 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$

【0024】上記の結果から、粒径が5ミクロンあるいは1ミクロンと小さくなると、当初は比較的殺菌効果が得られるものの、3ヶ月、6ヶ月と経つと、殺菌効果が得られなくなる一方、粒径が8ミクロン以上となると、※

※当初は殺菌効果は十分ではなくとも、時間の経過に伴って殺菌効果が増大し、かつそれが持続することが分かる。